



**PATENT**  
**Customer No. 22,852**  
**Attorney Docket No. 05725.1254-00**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of: )  
 )  
**Sylvain KRAVTCHENKO et al.** )  
 )  
Application No.: 10/678,635 ) **Group Art Unit: Unassigned**  
 )  
Filed: October 6, 2003 ) **Examiner: Unassigned**  
 )  
For: **NOVEL HETEROAROMATIC** )  
 **TRINUCLEAR BLACK DIRECT DYES** )

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:


Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 12385, filed October 4, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 12385.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:   
Mark D. Sweet  
Reg. No. 41,469

Dated: November 26, 2004



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M+Leuc", enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHÉ

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

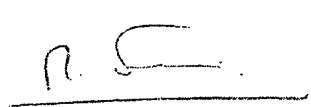

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <b>4 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0212385</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 4 OCT. 2002</b>		Réservé à l'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'OREAL Murielle FEVRIER - DPI 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA02304/MF					
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°		Date <input type="text"/>	
		N°		Date <input type="text"/>	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>		Date <input type="text"/>	
		N°			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Nouveaux colorants directs noirs trinoxyaux hétéroaromatiques					
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date <input type="text"/> Pays ou organisation _____ N° _____ Date <input type="text"/> Pays ou organisation _____ N° _____ Date <input type="text"/> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL			
Prénoms					
Forme juridique		SA			
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Adresse		14, rue Royale			
Rue					
Code postal et ville		75008 PARIS			
Pays		France			
Nationalité		Française			
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50			
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88			
Adresse électronique (facultatif)					

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>4 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0212385</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA02304/MF	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		FEVRIER	
Prénom		Murielle	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.84.50	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Murielle FEVRIER 04 Octobre 2002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS NOIRS A TRI-NOYAUX HETEROAROMATIQUES

L'invention a pour objet de nouveaux colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques, les compositions tinctoriales contenant ces colorants ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques les mettant en oeuvre. En particulier, l'invention a pour objet des colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques comprenant un noyau pyridinique.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs. Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, azoïques cationiques, xanthéniques, acridiniques aziniques, triarylméthane benzéniques nitrés ou des colorants naturels.

Ces colorants qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.

Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatiques qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un affadissement de la coloration des cheveux.

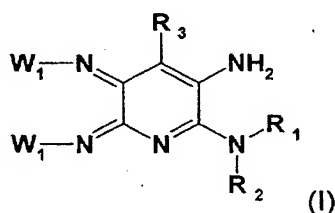
La demande de brevet EP 1166754 décrit une composition tinctoriale qui comprend des colorants directs phénazinium azoïques cationiques. Du fait de la présence de la fonction azoïque, ces composés lorsqu'ils sont mis en oeuvre en présence d'un agent réducteur tel que l'acide érythorbique, métabisulfite ou du sulfite sont instables ce qui se traduit par une destruction du système chromophorique.

Le but de la présente invention est de fournir de nouveaux colorants directs qui ne présentent pas les inconvénients de la technique antérieure, en particulier des colorants directs permettant d'obtenir des nuances foncées, noires à grises, qui sont

stables à la lumière, et résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, stables dans un milieu classique de coloration.

En particulier, le but de la présente invention est de fournir des colorants directs noirs permettant de teindre les cheveux dans des nuances variant du gris au noir, sans avoir besoin d'éclaircir au préalable les cheveux, ainsi que des colorants directs noirs qui tout en s'affadissant ne changent pas de teinte, par exemple en virant après l'action d'un lavage, de lumière ou de sueur vers des nuances à reflets bleu, violet, rouge, vert, etc. Enfin, ces colorants directs noirs doivent permettre de conserver après plusieurs applications la nuance obtenue lors de la première application.

Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale comprenant, dans un milieu approprié, un composé de formule (I) suivante :



dans laquelle

- R<sub>3</sub> représente :

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R<sub>3</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,

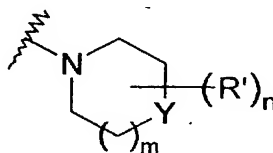
- NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> étant tels que définis pour R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre :



- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol;  $R_1$  et  $R_2$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et  $R_1$  et  $R_2$  n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou  $SO_2$ ,
- un radical onium Z, ou

- $R_1$  et  $R_2$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



formule (II)

dans laquelle :

- $R'$  représente :

- un atome d'hydrogène
- un atome d'halogène tel que fluor, chlore, brome ;
- un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en  $C_1-C_4$ , alkyl( $C_1-C_4$ )amido (alkyl( $C_1-C_4$ )CONH-), alkyl( $C_1-C_4$ )carbamoyle (alkyl( $C_1-C_4$ )NHCO-), alkyl( $C_1-C_4$ )sulfonyle (alkyl( $C_1-C_4$ )  $SO_2$ -), alcoxy en  $C_1-C_4$ , alkyl( $C_1-C_4$ )sulfonamido ( alkyl( $C_1-C_4$ ) $SO_2$ NH-), alkyl( $C_1-C_4$ )sulfamoyle (alkyl( $C_1-C_4$ ) NH  $SO_2$ -), onium Z
- $NR'_3R'_4$  ;
- un radical carboxy ;
- un radical alcoxycarbonyle en  $C_1-C_4$  ;

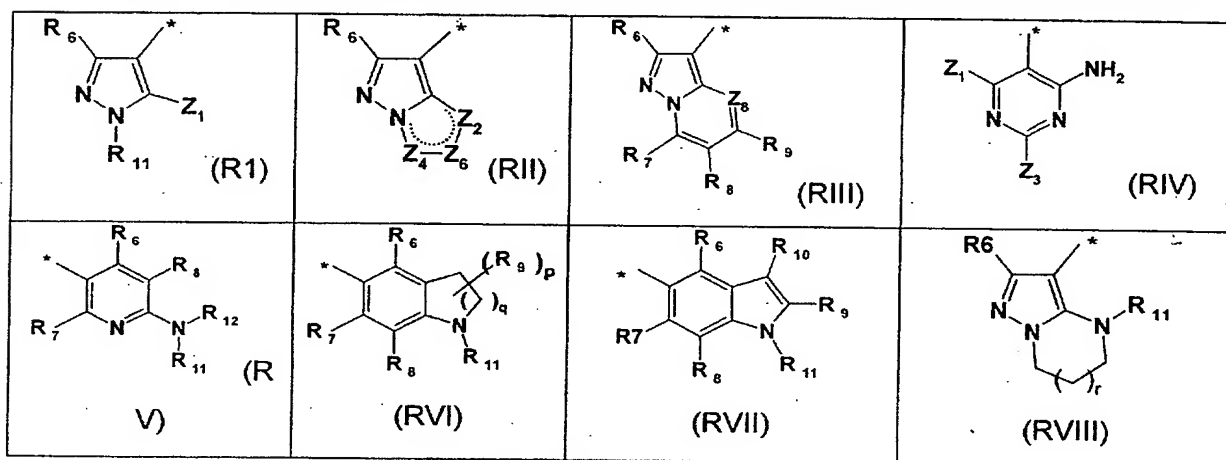


- un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)CONH-);
  - un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonyle (alkylSO<sub>2</sub>-)
  - un radical alkylsulfonamido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) SO<sub>2</sub>NH -),
  - un radical hydroxy ;
  - 5 - un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) NHCO-);
  - alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-NH-SO<sub>2</sub>-);
  - un radical thioéther en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - 10 - un radical sulfonique (SO<sub>3</sub>H) pouvant être sous forme de sel
  - un radical onium Z,
- R'<sub>3</sub> et R'<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, mono ou di
- 15 alkylamino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)CO-, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) NHCO-, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub> -,
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
  - m est un nombre entier compris entre 0 et 2,
  - Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'<sub>5</sub> ou un radical NR'<sub>6</sub>R'<sub>7</sub> avec
- 20 R'<sub>5</sub> qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent
- 25 être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'<sub>5</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'<sub>5</sub> n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 30 R'<sub>6</sub> et R'<sub>7</sub> qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée

5

peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;  $\text{R}'_5$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et  $\text{R}'_5$  n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- $\text{W}_1$  représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants

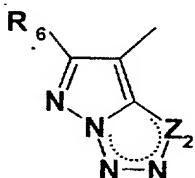


- 10
- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_3$ , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou  $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$
  - $\text{Z}_2$ ,  $\text{Z}_4$ ,  $\text{Z}_6$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical  $\text{CR}_{12}$  ou  $\text{NR}_{11}$  sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical  $\text{CR}_{12}$  et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- 15
- $\text{Z}_8$  représente un atome d'azote, un radical  $\text{CR}_{15}$ ,
  - $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ , représentent indépendamment les uns des autres
    - un atome d'hydrogène,
    - une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou
- 20

plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux  $R_6$  à  $R_{12}$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical  $R_{11}$ , n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

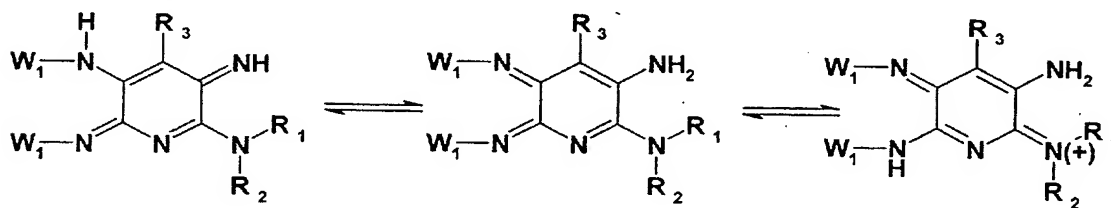
- 5
- p peut prendre les valeurs 4 à 8,
  - q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
  - r peut prendre les valeurs 0 à 2
  - \* indique le point d'attache de  $W_1$  dans la formule (I).

10 Lorsque dans la définition de  $Z_2, Z_4, Z_6$  qui représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical  $CR_{12}$  ou  $NR_{11}$ , il est précisé qu'il ne peut y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus, cela signifie qu'il n'est pas possible par exemple d'obtenir la structure suivante



15 La présente invention a aussi pour objet une composition tinctoriale contenant dans un milieu approprié au moins un colorant direct de la présente invention. La composition de la présente invention est particulièrement utile pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines.

20 Dans le cadre de la présente invention, les composés de formule (I) sont non seulement ceux décrits par la formule (I) mais toute autre forme tautomérique telle que par exemple la forme tautomérique suivante :



Dans les exemples qui sont donnés dans la suite de la description, une seule de ces formes tautomériques sera indiquée.

25 Dans la formule (I),  $R_3$  est de préférence choisies parmi un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino, (mono)- ou

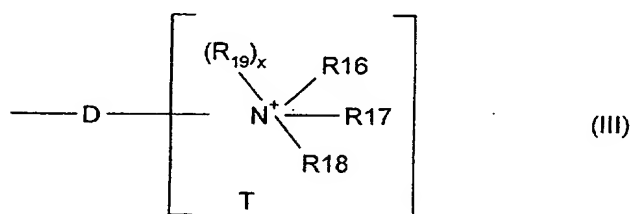
(di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , 2-hydroxyéthyle, 2-aminoéthyle. A titre d'exemple,  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, encore plus préférable : un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  sont de préférence séparément choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  éventuellement substitué par un hydroxy, alkoxy, amine, (mono)- ou (di)alkylamino en  $C_1-C_4$ . A titre d'exemple  $R_1$  et  $R_2$  sont choisis parmi un radical hydrogène, méthyl, éthyl, hydroxyéthyl, propyle etc.

Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  forment avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons, cet hétérocycle est de préférence choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépane. A titre d'exemple, l'hétérocycle est choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-N,N-diméthylaminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N  $\beta$ -hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition. De préférence,  $R_1$  et  $R_2$  forment avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pyrrolidinique éventuellement substitué.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (I) est un composé cationique substitué par au moins un radical onium Z, c'est-à-dire un radical cationique du type ammonium quaternaire.

Le radical onium Z peut être représenté par la formule (III) suivante



dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote,  $SO_2$ , une ou plusieurs fonctions cétone, la chaîne pouvant



être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_6$  ou amino, (mono)- ou (di)alkylamino en  $C_1-C_4$

- 5

•  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$ , pris séparément, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_{15}$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ;
- 10

•  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ;
- 15

•  $R_{19}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;
- 20

• x est 0 ou 1,
- 25
- 30

- lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_{16}$  à  $R_{18}$ ,
- lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_{16}$  à  $R_{18}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons et le bras de liaison D est relié à un atome de carbone du cycle saturé ;
- T est un contre ion.

Selon une première variante de la formule (III) lorsque  $x$  est égal à 0, et  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  séparément sont de préférence choisis parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ .

Selon une deuxième variante de la formule (III), lorsque  $x$  est égal à 0 et  $R_{16}$  avec  $R_{17}$  forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine,  $R_{18}$  est alors choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ .

Dans la formule (III), lorsque  $x$  est égal à 1,  $R_{19}$  est de préférence choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ;  $R_{16}$  avec  $R_{17}$  ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine, et  $R_{18}$  est alors choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en

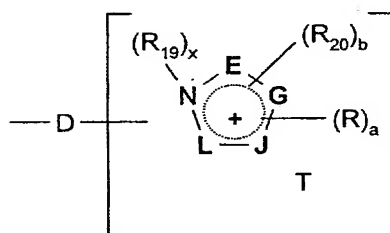


- $C_1-C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ .

Selon un mode de réalisation préférée, x est égal à 0 et  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  sont des radicaux alkyle.

Dans la formule (III), D est de préférence une liaison covalente ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_6$  pouvant être substituée.

- Le radical onium Z peut aussi être représenté par la formule (IV)



(IV)

dans laquelle

- D est tel que défini précédemment,
- les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- a est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- b est un nombre entier compris entre 0 et 1 inclus ;
- a+b est un nombre entier compris entre 2 et 4
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido, alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un



radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone, un radical benzyl, un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, methoxy ; étant entendu que les radicaux R sont portés pas un atome de carbone,

- $R_{20}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical benzyle ; étant entendu que le radical  $R_{20}$  est porté par un atome d'azote,

- $R_{19}$  est tel que défini précédemment,

- x est égal à 0 ou 1

- lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L lorsque E, G, J ou L représentent un atome de carbone,

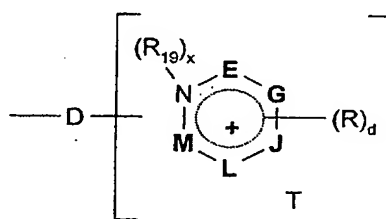
- T est un contre-ion.

De préférence, les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Selon un mode de réalisation particulier de la formule (III), x est égal à 0 et

D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_4$  pouvant être substituée.

Le radical onium Z peut être représenté par la formule (V)



(V)

dans laquelle :

- D, R,  $R_{19}$  sont tels que définis précédemment,

- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,



- d est un nombre entier compris entre 3 et 5 inclus ;
- x est égal à 0 ou 1
  - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M, lorsque E, G, J, L ou M représente un atome de carbone,
- T représente un contre ion.

De préférence, les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyridaziniques et pyraziniques.

- 10 Selon une variante de la formule (V), x est égal à 0 et R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone.

- 20 Selon une autre variante de la formule (V), x est égal à 1,  $R_{19}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ;
- 25 R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle.

- 30 Dans un mode de réalisation préférée,  $R_{19}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué et R, un radical hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué.

Lorsque le composé de formule(I) est un composé cationique substitué par un radical Z, de préférence, au moins un des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  représente un radical onium Z. Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$  et  $R_2$  forment le cycle de formule (II) dans lequel R' est un radical onium Z, de préférence avec Y égal à  $NR'_6R'_7$ .

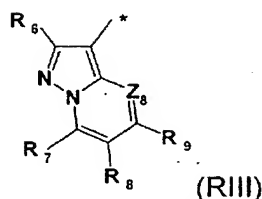
5 Dans la formule (I), W1 représente en particulier les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole, pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pyrazolo[3,2-c] triazole, pyrazolo[1,5-b] triazole, aminopyrimidines, triaminopyrimidine, hydroxyaminopyrimidines, 2-aminopyridine, indoline et indole.

Selon un mode de réalisation particulier, W1 est choisi parmi les radicaux  
10 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole de formule (R1).

Dans ce cas, W1 est choisi de préférence parmi les radicaux 5-aminopyrazole et 5-hydroxypyrazole dans lesquels  $R_6$  et  $R_{11}$ , identiques ou différents sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en  $C_1$ - $C_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à  
15 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les  
20 radicaux  $R_6$  à  $R_{12}$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical  $R_{11}$ , n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de (R1),  $R_6$  et  $R_{11}$  sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne  
25 hydrocarbonée en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

Selon un autre mode de réalisation particulier, W1 représente



R6, R7, R8, R9 et Z8 étant tels que définis précédemment.

Dans ce cas particulier, W1 peut être un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R6, R7, R8, R9 et R15, identique ou différents sont choisis parmi

- 5
  - un atome d'hydrogène,
  - une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de
- 10
  - soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de
- 15
  - soufre ou d'azote,
  - des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres,
- 20
  - substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

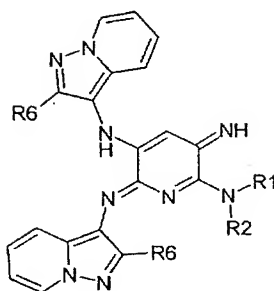
Lorsque W1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, les radicaux R6, R7, R8, R9 et R15 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifiée et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

W1 peut être aussi un radical pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans lequel R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifiée ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est

mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, un radical hydroxy ou amino, l'amino pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radical hydroxy, amino ; R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amino est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle. Dans ce cas, R7 et R9 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amino est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_2$ ), radical hydroxy ou amino, l'amino pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs radical hydroxy, amino, et R6 et R8 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amino est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_2$ ).

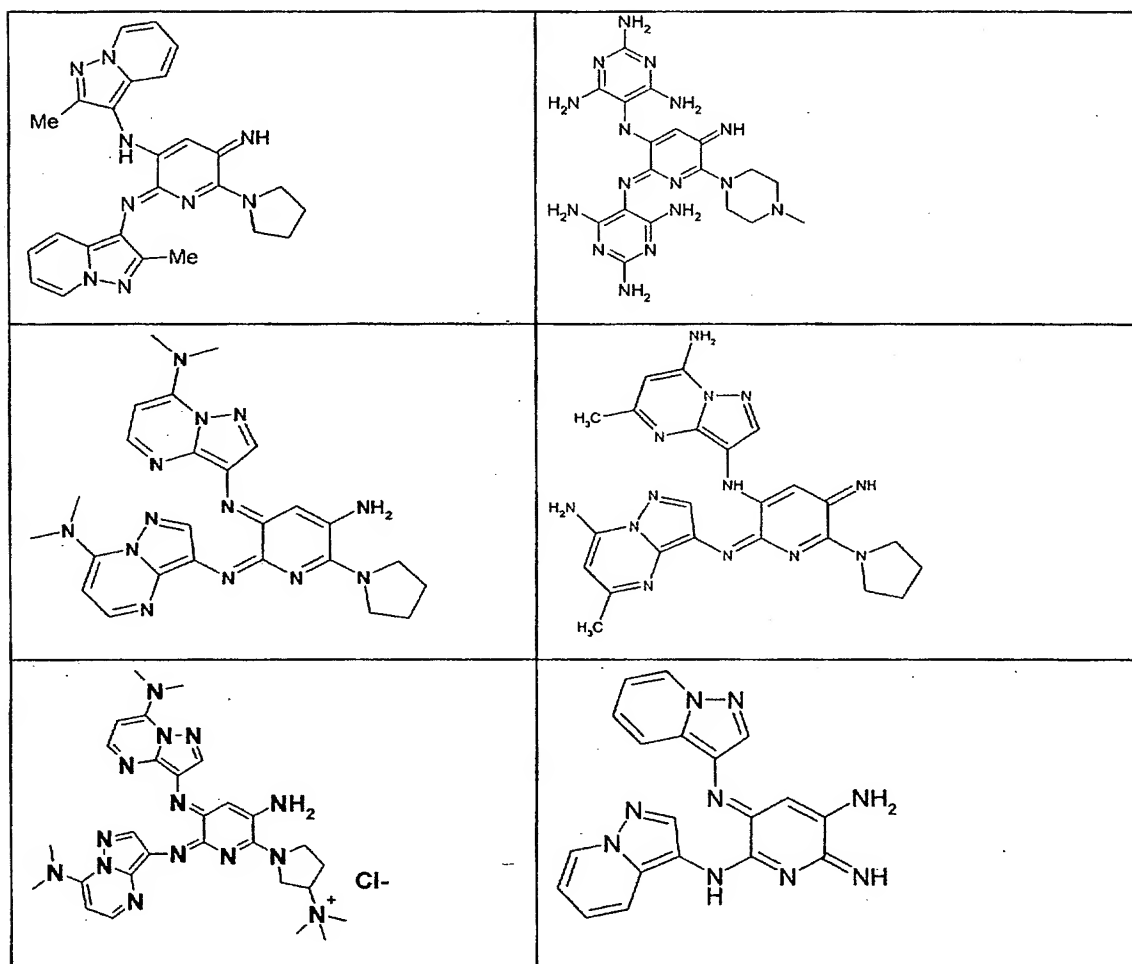
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, W1 est un dérivé pyrazolopyridine ou pyrazolopyrimidine dans lequel R6, R7, R8 et R9 sont de préférence choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amino, un radical mono ou di alkylamino en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alkoxy en  $C_1-C_4$ , un radical alkylamido en  $C_1-C_4$ .

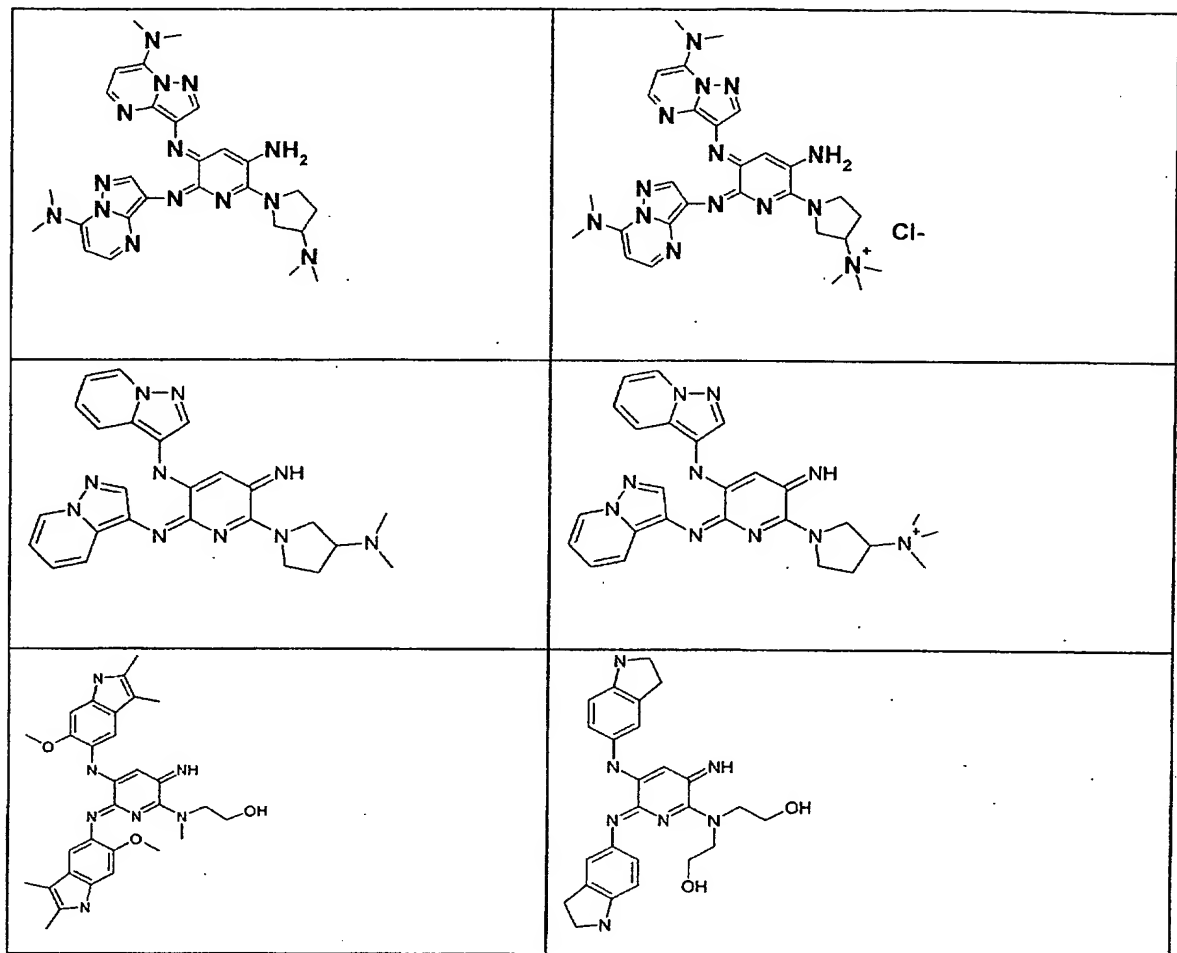
Le composé de formule(I) peut être représenté par la formule suivante



dans laquelle R1, R2, R6 sont tels que définis précédemment.

A titre d'exemple, les composés de formule(I) peuvent être cités





La composition de l'invention contient de préférence une quantité de composé (I) comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 %.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents des composés de formule (I). Ces colorants directs utiles selon l'invention sont par exemple choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs benzéniques, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

-1,4-diamino-2-nitrobenzène



- 1-amino-2 nitro-4- $\beta$ - hydroxyéthylaminobenzène
- 1-amino-2 nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-Bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène
- 5 -1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-Diamino-4-nitrobenzène
- 10 -1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-Bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 15 -1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 20 -1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 25 -1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 30 -1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.



Parmi les colorants directs azoïques, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Parmi ces composés, on peut tout particulièrement citer les colorants

5 suivants:

- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants

10 suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3<sup>e</sup> édition :

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- 15 -Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- 20 -Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- 25 -Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer les colorants

30 suivants :

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13

- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1

- 5
- Disperse Violet 8
  - Disperse Blue 3
  - Disperse Red 11
  - Acid Blue 62

-Disperse Blue 7.

- 10
- Basic Blue 22
  - Disperse Violet 15
  - Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone

- 15
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone

-1-Aminopropylaminoanthraquinone

-5- $\beta$ -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone

-2-Aminoéthylaminoanthraquinone

-1,4-Bis-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

- 20
- Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

-Basic Blue 17

-Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques, on peut citer les composés suivants :

- 25
- Basic Green 1

-Acid blue 9

-Basic Violet 3

-Basic Violet 14

-Basic Blue 7

- 30
- Acid Violet 49

-Basic Blue 26

-Acid Blue 7

Parmi les colorants indoaminiques, on peut citer les composés suivants :

- 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-[bis-( $\beta$ -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 5 -3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

La composition de la présente invention peut de plus contenir des bases d'oxydations et des coupleurs classiquement utilisés pour la coloration par oxydation.

A titre d'exemple, on peut citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Les coupleurs sont par exemple les coupleurs métaphénylènediamines, les coupleurs méta-aminophénols, les coupleurs métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

Lorsqu'ils sont présents, les bases et les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le

2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

5 Pour la teinture des fibres kératiniques humaines, le milieu de teinture est un milieu cosmétique approprié.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères  
15 anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

20 Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

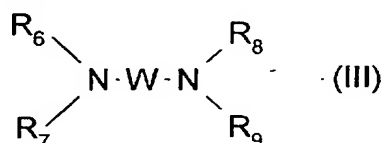
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à  
25 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ.

Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou  
30 alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

- 5 Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



- 10 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 20 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées. Le temps de pause est généralement compris entre 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ.

- 25 Lorsque la composition tinctoriale comprend une base d'oxydation et/ou un coupleur, la composition tinctoriale peut alors contenir un agent oxydant. Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2

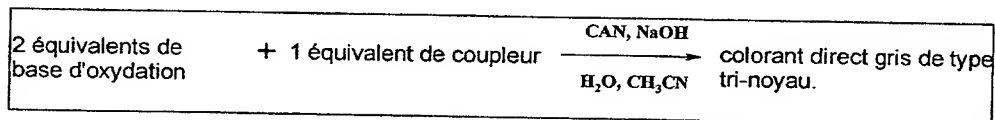
électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

L'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention. La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Les composés de l'invention de formule (I) peuvent être préparés de la façon suivante :

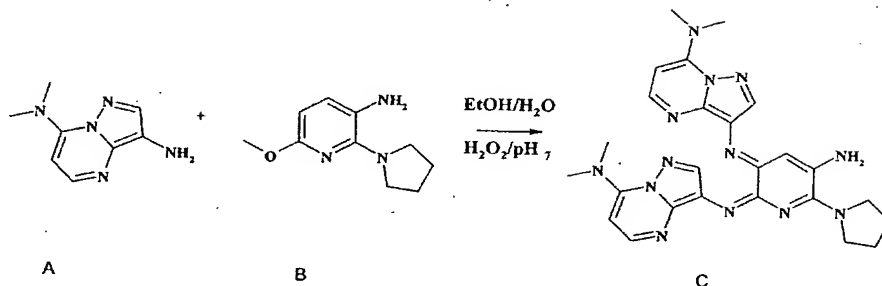


On entend par base d'oxydation, les bases d'oxydation hétérocycliques classiquement utilisées en coloration pouvant après réaction avec le coupleur formé un radical W1. Le coupleur utilisé est un coupleur 2,3 diaminopyridinique substitué en position 6 par un groupe partant tel qu'un alcoxy, un atome d'halogène, un aryloxy, -OSO<sub>2</sub>R, un radical -OCOR, un radical trifluoroalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, avec R représentant un radical alkyle.

A titre de base d'oxydation hétérocyclique, on peut citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Selon un mode de réalisation particulier, la base et le coupler sont mélangés à un solvant par exemple l'acétonitrile, On ajoute à ce mélange une base par exemple de la soude et du CAN. Après une (période) d'agitation, on ajoute de l'eau au milieu réactionnel. La phase aqueuse est extraite par exemple à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite par exemple au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée, filtrée puis concentrée, puis purifié.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

**EXEMPLES****Exemple 1 : préparation d'un composé de formule :**

5

Le 3-amino-7-diéthylaminopyrazolopyrimidine (A : 0,440g), le 2-pyrrolidino-3-amino-6-méthoxypyridine (B : 0,386g), éthanol/eau ((60/40), 40g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20 vol, 50g) et un tampon à pH 7 (10g de tampon : H<sub>2</sub>KPO<sub>4</sub> 13,6g; HK<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 26,1g et Eau q.s.p 100 ml) sont mélangés et agités à la température ambiante pendant 1 heure. Le mélange de réaction est ensuite précipité et le colorant obtenu (C) est purifié par chromatographie en colonne.

10

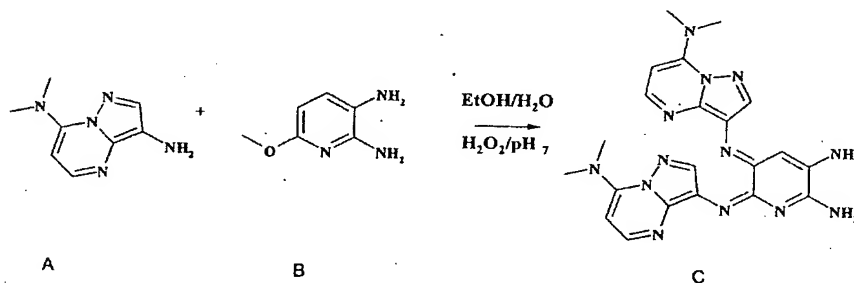
RMN (<sup>1</sup>H CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz), 3,18 ppm (s, 12H) ; 3,97 ppm (s, 4H) ; 6,21 ppm (s, 1H) ; 6,27 ppm (s, 1H) ; 6,62 ppm (d, 1H), 6,71 ppm (d, 1H) ; 7,95 ppm (s, 1H) ; 8,39 ppm (d, 1H) ; 8,41 ppm (d, 1H) ; 8,83 ppm (s, 1H)

15

ESI+/MS M=511 (2 protons échangeables)

MS/MS m/z=485 [M+H-HCN]<sup>+</sup> ; m/z=350 [M+H-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup> et m/z=323 [M+H-HCN-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup> et m/z=176 [C<sub>08848</sub>-H]<sup>+</sup>

20

**Exemple 2 : préparation d'un composé de formule :**

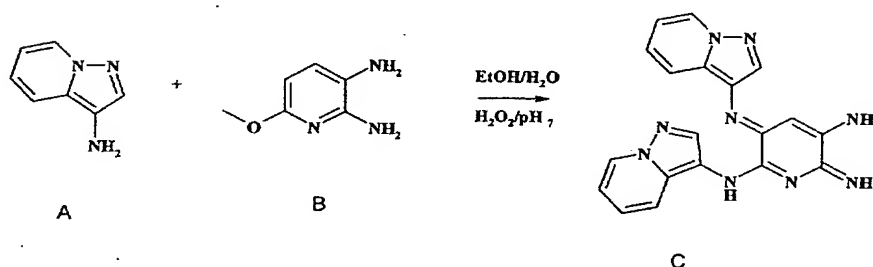


Dans 80ml d'éthanol absolu, on dissout 0,327 g du 3-amino-7-diethylaminopyrazolopyrimidine (A : 1.31 mmoles ; 2 eq.) et 0,138 g du 2,3-diamino-6-methoxypyridine (B : 0.65 mmoles ; 1 eq.). On rajoute alors 8ml d'eau oxygénée à 6%, et on poursuit l'agitation à température ambiante. Au bout d'une semaine, on filtre le mélange, et on récupère le colorant noir (C).

RMN ( $^1\text{H}$ , DMSO- $d_6$ , 400 MHz) : 3.14 ppm (s, 6H) ; 3.20 ppm (s, 6H) ; 6.34 ppm (s, 1H) ; 6.70-6.66 (2d, 2H) ; 8.13 ppm (s, 1H) ; 8.68-8.63 ppm (2d, 2H) ; 9.11 (s, 1H) ; 10.21 (s élargi, 1H échangeable).

Masse (ES+) : m/z : 458 ( $\text{MH}^+$ )

### Exemple 3 : préparation d'un composé de formule :

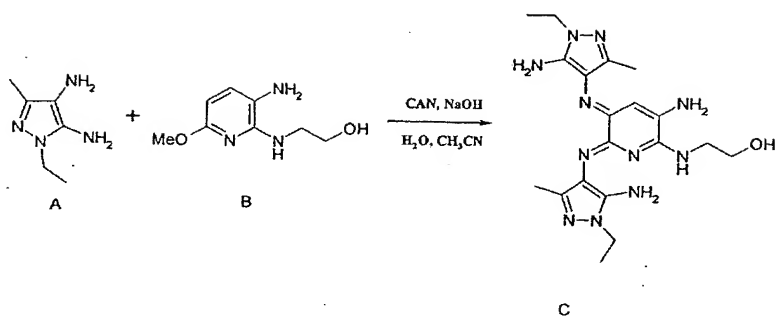


Dans 80ml d'éthanol absolu, on dissout 0,222g du 3-aminopyrazolopyridine (A : 1,31 mmoles ; 2 eq.) et 0,138g du 2,3-diamino-6-methoxypyridine (B : 0,65 mmoles ; 1 eq.). On rajoute alors 8mL d'eau oxygénée à 6%, et on poursuit l'agitation à température ambiante. Au bout d'une semaine, on filtre le mélange, et on récupère le solide colorant (C)

RMN ( $^1\text{H}$ , DMSO- $d_6$ , 400 MHz) : 5.98 ppm (s, 1H) ; 7.12-7.04 (2dd, 2H) ; 7.37 ppm (dd, 1H) ; 7.52-7.49 ppm (dd, 1H) ; 7.70-7.68 ppm (d, 1H) ; 8.29 ppm (s, 1H) ; 8.52-8.50 ppm (d, 1H) ; 8.80-8.75 ppm (2dd, 2H), 9.22 ppm (s, 1H), 9.54 ppm (s élargi, 2H échangeables) ; 10.66 (s élargi, 1H échangeable).

Masse (ES+) : m/z : 370 ( $\text{MH}^+$ )

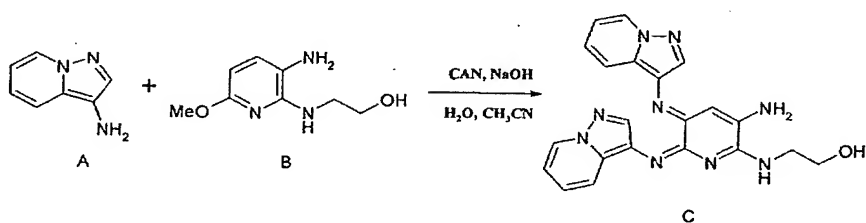
### Exemple 4 : préparation d'un composé de formule :



Dans 10ml d'acétonitrile, on introduit 0,097g de A (0,45 mmole ; 2 eq.) et 0,050 g de B (0.22 mmole ; 1 eq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte bleue-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C : m = 0.081 g).

Masse (ES+) : m/z : 428 (MH<sup>+</sup>)

#### Exemple 5 : préparation d'un composé de formule :



Dans 10 ml d'acétonitrile, on introduit 0,169 g de A (0,45 mmole ; 2 eq.) et 0,050 g de B (0,22 mmole ; 1 eq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN (Cérium (IV) Ammonium Nitrate : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

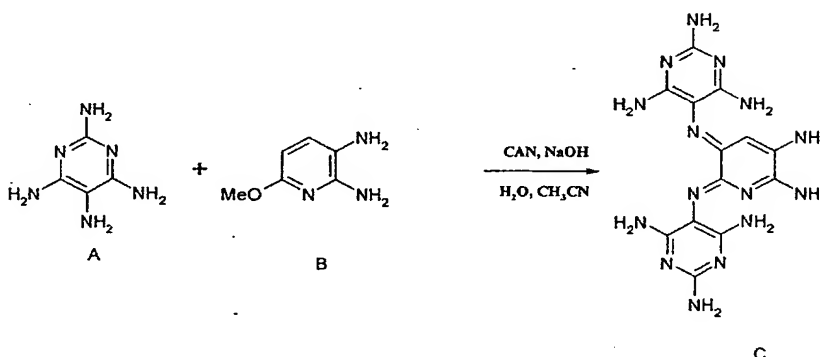
La solution prend en quelques minutes une teinte grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle.

La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C).

5

Masse (ES+) : m/z : 414 (MH<sup>+</sup>)

**Exemple 6 : préparation d'un composé de formule :**



10

Dans 10ml d'acétonitrile, on introduit 0,238 g de A (0,45 mmole ; 2 eq.) et 0,050 g de B (0.22 mmole ; 1 eq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C).

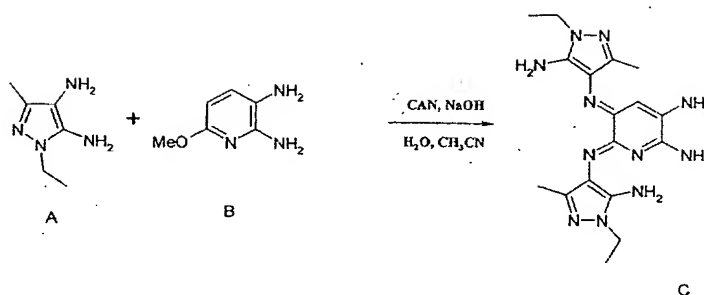
15

20

Masse (ES+) : m/z : 384 (MH<sup>+</sup>)

**Exemple 7 : préparation d'un composé de formule :**

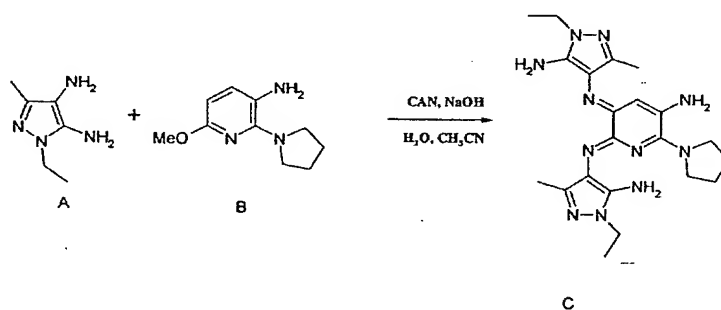
25



Dans 10ml d'acétonitrile, on introduit 0,097g de A (0,45 mmole ; 2 eq.) et 0,050 g de B (0.22 mmole ; 1 eq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte bleue-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C ),

Masse (ES+) : m/z : 384 (MH<sup>+</sup>)

#### 15 Exemple 8 : préparation d'un composé de formule :



Dans 10ml d'acétonitrile, on introduit 0,097g de A (0,45 mmole ; 2 eq.) et 0,058 g de B (0.22 mmole ; 1 eq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte bleue-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase

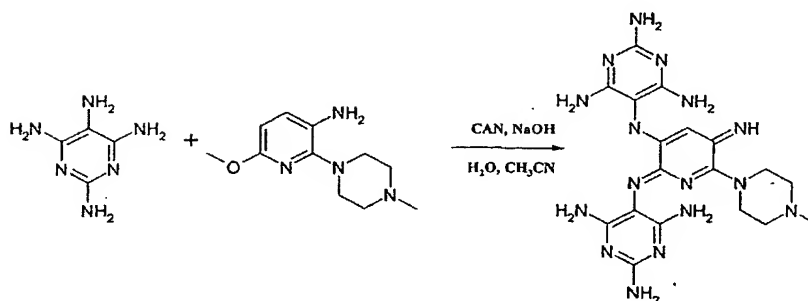
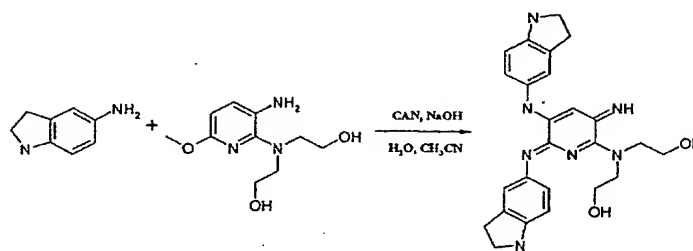
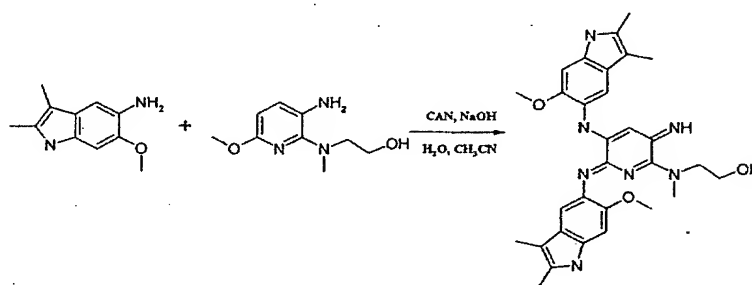
aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre

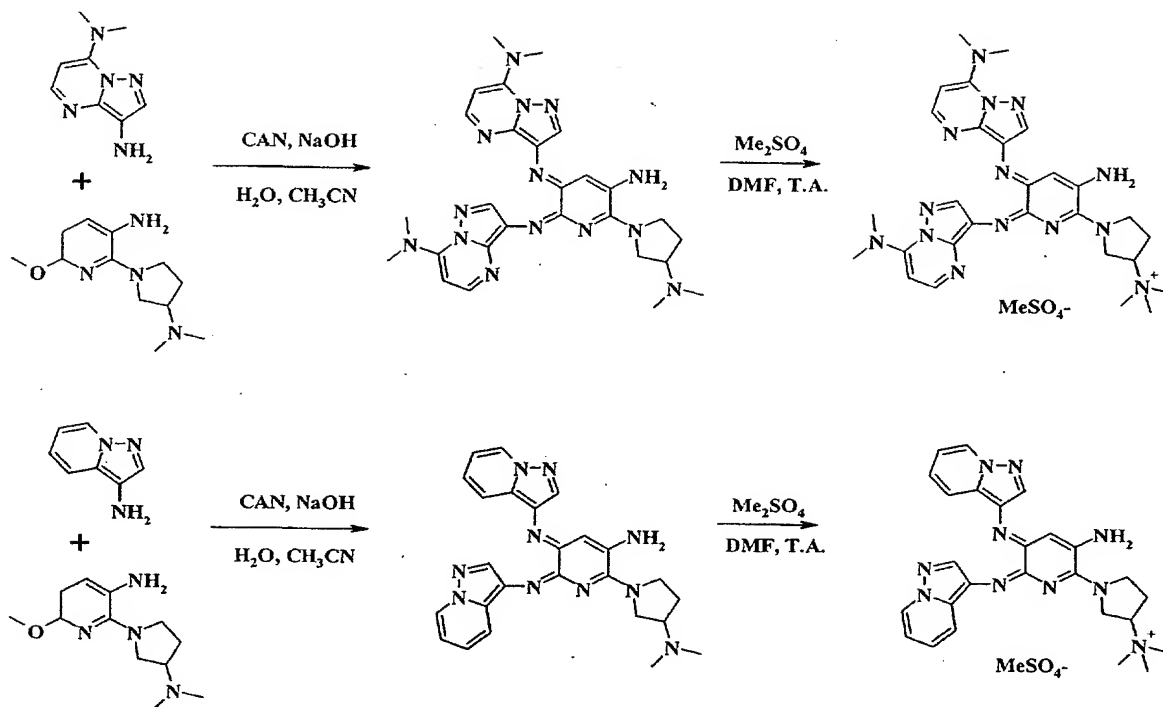
5 noire est obtenue (C)

Masse (ES<sup>+</sup>) : m/z : 438 (MH<sup>+</sup>)

En suivant le procédé de synthèse décrit ci dessus, les composés suivants

10 peuvent être obtenus selon le schéma de synthèse indiqué :





5

### Evaluation en coloration de fibres kératiniques

Chacun des colorants des exemples précédents est mélangé dans le milieu suivant pour former une composition de teinture (colorant 0,5% en poids). Des fibres kératiniques sont alors ajoutées à la composition ainsi obtenue (rapport composition/fibres = 10/1). Après 30 min, les cheveux sont rincés à l'eau puis séchés. On obtient ainsi une coloration noire des cheveux.

10

### Milieu de coloration

15

Hydroxyéthyl cellulose 0.768%

Parabènes 0.064%

Decyl glucoside 10%

Alcool benzylique 8%

Propylène glycol 12%

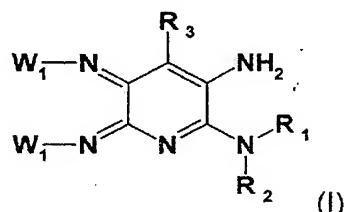
Tampon pH 7 10%

20

Eau qsp 100%

# REVENDECATIONS

1. Composition tinctoriale comprenant, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante :



dans laquelle

- $\text{R}_3$  représente :

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;  $\text{R}_3$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- $\text{NR}'_1\text{R}'_2$ ,  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_2$  étant tels que définis pour  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$

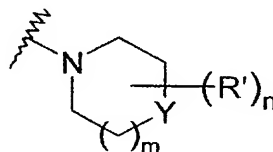
- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de

radicaux diazo ou nitroso, et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO<sub>2</sub>,

- un radical onium Z, ou

- 5 • R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



formule (II)

dans laquelle :

- 10 • R' représente :
- un atome d'hydrogène
  - un atome d'halogène;
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)CONH-), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)NHCO-), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>-), alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonamido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>NH-), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)NH-SO<sub>2</sub>-), onium Z,
  - NR'<sub>3</sub>R'<sub>4</sub> ;
  - 20 - un radical carboxy ;
  - un radical alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)CONH-);
  - un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>-)
  - un radical alkylsulfonamido (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>NH-),
  - 25 - un radical hydroxy ;
  - un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)NHCO-);
  - alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfamoyle (alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-NH-SO<sub>2</sub>-);
  - 30 - un radical thioéther en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;



- un radical sulfonique ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,

$\text{R}'_3$  et  $\text{R}'_4$ , identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , amino, mono ou di

alkylamino, alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) $\text{CO-}$ , alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )  $\text{NHCO-}$ , alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) $\text{SO}_2\text{-}$ ,

- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,

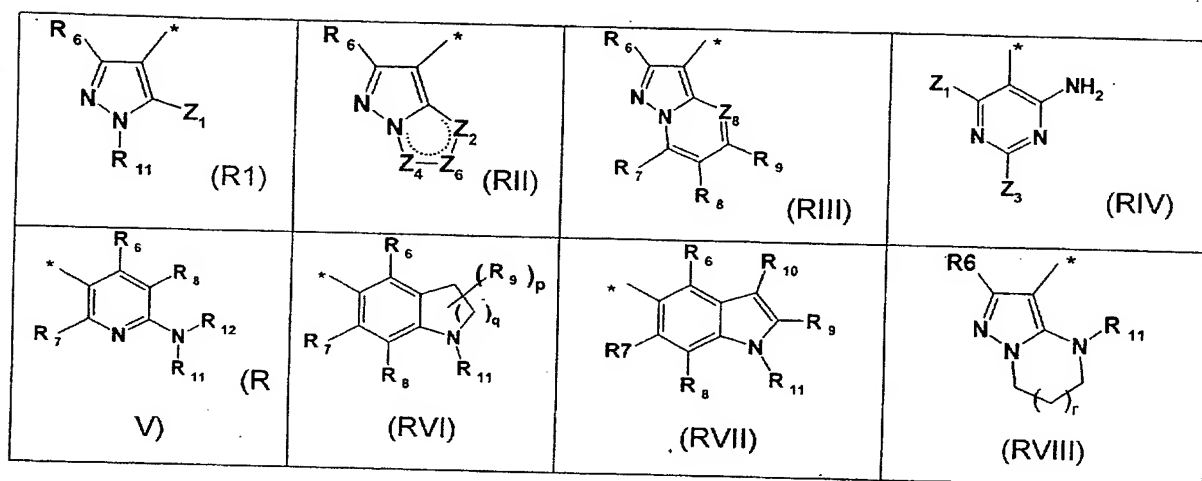
- m est un nombre entier compris entre 0 et 2,

- Y représente un atome d'oxygène, un radical  $\text{CR}'$ , un radical  $\text{NR}'_5$  ou un radical  $\text{NR}'_6\text{R}'_7$  avec

$\text{R}'_5$  qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;  $\text{R}'_5$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et  $\text{R}'_5$  n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

$\text{R}'_6$  et  $\text{R}'_7$  qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;  $\text{R}'_5$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et  $\text{R}'_5$  n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- $\text{W}_1$  représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants



- $Z_1$  et  $Z_3$ , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou  $NR_{11}R_{12}$
- $Z_2$ ,  $Z_4$ ,  $Z_6$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical  $CR_{12}$  ou  $NR_{11}$ , sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical  $CR_{12}$  et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- $Z_8$  représente un atome d'azote, un radical  $CR_{15}$
- $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ , représentent indépendamment les uns des autres
  - un atome d'hydrogène
  - une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux  $R_6$  à  $R_{12}$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical  $R_{11}$ , n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
  - $p$  peut prendre les valeurs 4 à 8,
  - $q$  peut prendre les valeurs 1 à 3, et
  - $r$  peut prendre les valeurs 0 à 2,
  - \* indique le point d'attache de W1 dans la formule (I).

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle  $R_3$  est choisi parmi un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ .

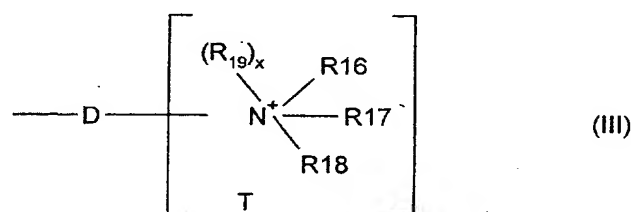
5 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont choisis séparément parmi l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  éventuellement substitué par un hydroxy, alcoxy, amine, (di)alkylamino en  $C_1-C_4$ .

4. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépiane.

5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  forment un hétérocycle choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépiane, N-méthyl homopipérazine, la N  $\beta$ -hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle pyrrolidinique éventuellement substitué.

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (III)



dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote,  $SO_2$ , une ou plusieurs fonctions cétone, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_6$  ou amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_4$

- 5

•  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$ , pris séparément, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_{15}$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ;
- 10

•  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle;
- 15

•  $R_{19}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ;

20

un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

25
- 30

• x est 0 ou 1,

- lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_{16}$  à  $R_{18}$ ,

- lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_{16}$  à  $R_{18}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons et le bras de liaison D est relié à un atome de carbone du cycle saturé ;

5 • T est un contre ion.

#### 8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle

x est égal à 0, et  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  séparément sont choisis parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , ou

x est égal à 0 et  $R_{16}$  avec  $R_{17}$  forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine,  $R_{18}$  étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ .

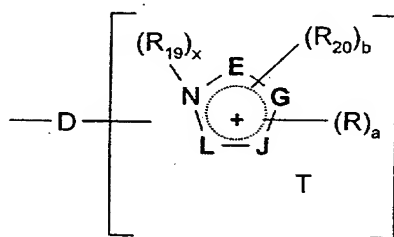
20 9. Composition selon la revendication 7 dans laquelle x est égal à 1,  $R_{19}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ ;  $R_{16}$  avec  $R_{17}$  ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine,  $R_{18}$  étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )

C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle x est égal à 0 et R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> sont des radicaux alkyle.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 dans laquelle D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> pouvant être substituée.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle

- D est tel que défini à la revendication 7 ou 11,
- les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de
- 15 carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- a est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- b est un nombre entier compris entre 0 et 1 inclus ;
- a+b est un nombre entier compris entre 2 et 4
- 20 • R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical
- 25 thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un

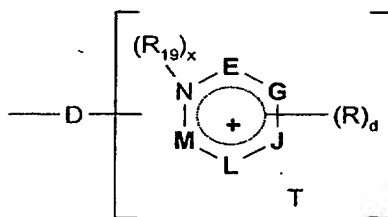
radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone, un radical benzyl, un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, methoxy ; étant entendu que les radicaux R sont portés pas un atome de carbone,

- $R_{20}$  ~~identique ou différent~~, représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical benzyle ; étant entendu que le radical  $R_{20}$  est porté par un atome d'azote,
- $R_{19}$  est tel que défini à la revendication 7 ou 9,
- x est égal à 0 ou 1
  - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L lorsque E, G, J ou L représente un atome de carbone,
- T est un contre-ion.

13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

14. Composition selon la revendication 12 ou 13 dans laquelle x est égal à 0, D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_4$  pouvant être substituée.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (V)



(V)

dans laquelle :

- D, R,  $R_{19}$  sont tels que définis à la revendication 12,

- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
  - d est un nombre entier compris entre 3 et 5 inclus ;
- 5
- x est égal à 0 ou 1
    - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M, lorsque E, G, J, L ou M représente un atome de carbone,
  - T représente un contre ion.
- 10
- 16.** Composition selon la revendication 15 dans laquelle les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyridaziniques et pyraziniques.
- 17.** Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 dans laquelle x est égal à 0 et R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en
- 15 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle
- 20 en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone.
- 18.** Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 dans laquelle x est égal à 1, R<sub>19</sub> est choisi parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'aminé est mono- ou di-
- 25 substituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle
- 30 en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amino, un radical amino



mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 dans laquelle R et R<sub>19</sub> sont des radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> pouvant être substitués.

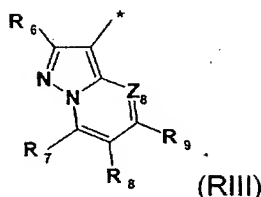
5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole, pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pyrazolo[3,2-c] triazole, pyrazolo[1,5-b] triazole, aminopyrimidines, triaminopyrimidine, hydroxyaminopyrimidines, 2-aminopyridine, indoline et indole.

10 21. Composition selon la revendication 20 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole de formule (R1).

22. Composition selon la revendication 21 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole et 5-hydroxypyrazole dans lesquels R6 et R11, identiques ou différents sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et, dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R<sub>6</sub> à R<sub>12</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R<sub>11</sub>, n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

23. Composition selon la revendication 22 dans laquelle R6 et R11 sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

30 24. Composition selon la revendication 21 dans laquelle W1 représente



R6, R7, R8, R9 et Z8 étant tels que définis précédemment.

25. Composition selon la revendication 24 dans laquelle W1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R6, R7, R8, R9 et R15, identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

26. Composition selon la revendication 25 dans laquelle les radicaux R6, R7, R8, R9 et R15 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifiée et pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino.

27. Composition selon la revendication 24 dans laquelle W1 est un radical pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans lequel R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifiée ; un radical

monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, un radical hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$  linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou cycles carbonés comportant de 6 chaînons, et  
 5 pouvant être saturées ou insaturées, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux hydroxy, amino ; R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifiée; un radical  
 10 monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle.

**28.** Composition selon la revendication 27 dans laquelle R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée; un  
 15 radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl( $C_1-C_2$ ), radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou  
 20 plusieurs radicaux hydroxy, amino, et R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl( $C_1-C_2$ ).

**29.** Composition selon la revendication 28 dans laquelle R6, R7, R8 et R9 sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  , un radical amino, un radical mono ou di alkylamino en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alkoxy en  $C_1-C_4$ , un radical alkylamido en  $C_1-C_4$ .

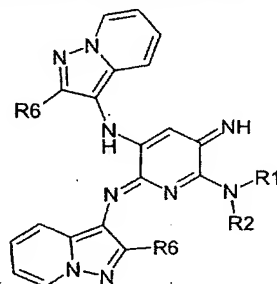
**30.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 dans  
 30 laquelle le composé de formule (I) est un composé cationique substitué par au moins un radical onium Z.

**31.** Composition selon la revendication 30 dans laquelle au moins un des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  est un radical onium Z.

32. Composition selon la revendication 31 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  forment le cycle de formule (II) dans lequel  $R'$  est un radical onium Z.

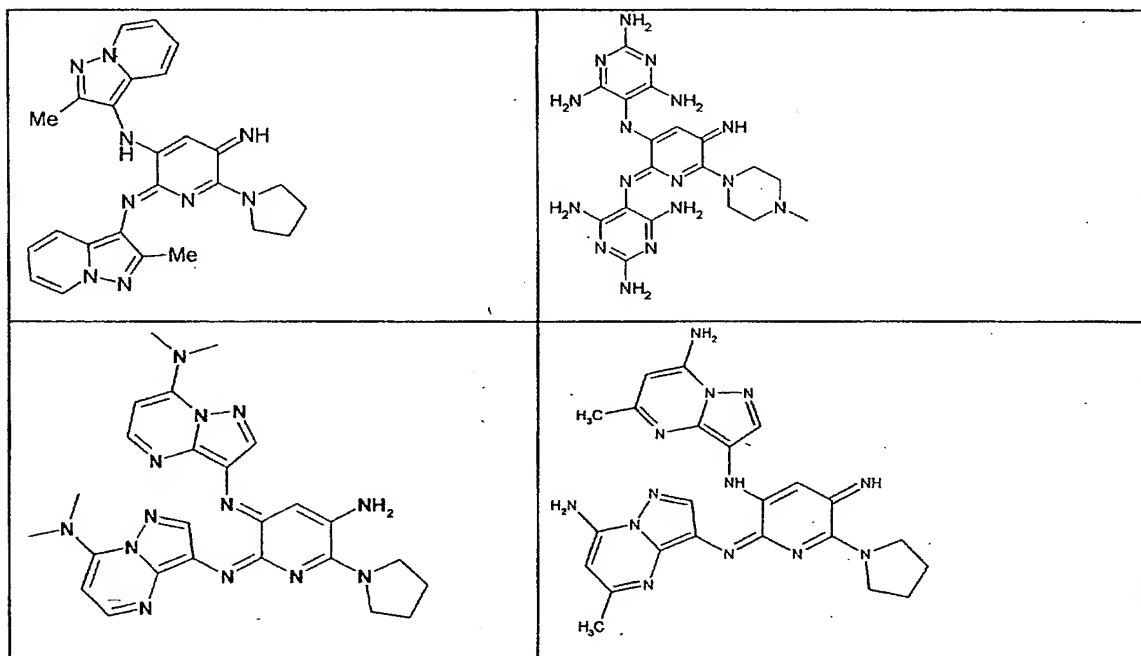
33. Composition la revendication 32 dans laquelle Y est  $NR'_6R'_7$ .

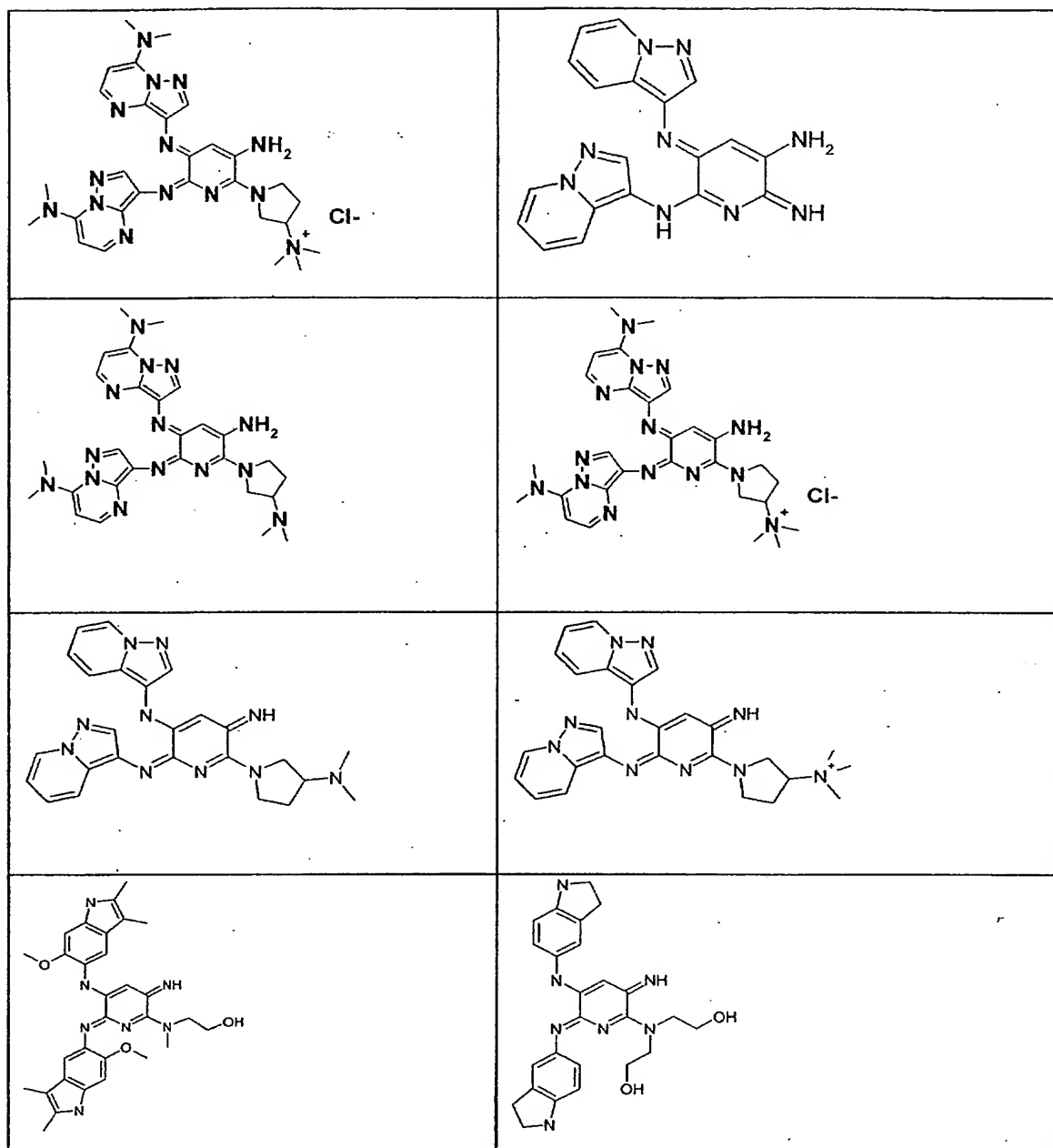
34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes  
5 dans laquelle le composé de formule (I) représente



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_6$  sont tels que définis précédemment.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 dans  
10 laquelle le composé de formule (I) est choisi parmi





36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35 dans laquelle la quantité de colorant (I) est comprise entre 0,01 et 10 % en poids

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36  
 5 comprenant de plus une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.



**38.** Composition selon la revendication 37 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %.

**39.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 38 comprenant au moins un coupleur choisi parmi métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.

**40.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 comprenant de plus un agent oxydant.

**41.** Colorant direct de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 40.

**42.** Procédé de coloration des fibres kératiniques qui comprend l'application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41 pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**